PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-084658

(43) Date of publication of application: 26.03.1999

(51)Int.Cl.

7/039 GO3F 7/00 603F G03F 7/004

(21)Application number: 09-248994

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing:

12.09.1997

(72)Inventor: KAWAMURA KOICHI

MAEMOTO KAZUO

(54) RADIATION SENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive planographic printing plate developable with water or not requiring special processing, capable of direct photomechanical process from digital data by recording particularly with IR laser and excellent in printing resistance.

SOLUTION: This radiation sensitive planographic printing plate has a photosensitive layer contg. a reaction product of a compd. having functional groups X and Y in the same molecule and a compd. represented by the formula or a polymn, reaction product of a compd. having a functional group X and a compd. represented by the formula. The functional group X is selected from among sulfonic (R1) n - X (OR2) 4-c ester, disulfone, sulfonimido and alkoxyalkyl ester groups. The functional group Y is selected from among -OH, -NH2, -COOH, -NH-CO-R3 and-Si (OR4)3 (where R3 and R4 are alkyl or aryl). In the formula, R1 and R2 are alkyl or aryl, X is Si, Al, Ti or Zr and (n) is an integer of 0-2.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出顧公園番号

特開平11-84658

(43)公園日 平成11年(1999)3月26日

(51) Int. Cl		鐵別配号	庁内镀理番号	Fi				技術表示簡所
GO3F	7/039			G03F	7/039			
	7/00	503			7/00	503		
	7/004	503			7/004	503	2	

審査請求 未請求 請求項の数2 〇L (全21頁)

(72)発明者 川村 浩一 静岡県檪原郡吉田町川尻 4 0 0 士写真フイルム株式会社内 (72)発明者 前本 一夫				未断决 研究场の数2 OL (至21頁)
(22)出願日 平成9年(1997)9月12日 神奈川県南足柄市中沼210番 (72)発明者 川村 浩一 静岡県榛原郡吉田町川尻400 士写真フイルム株式会社内 (72)発明者 前本 一夫 静岡県榛原郡吉田町川尻400	(21)出顧番号	转顧平9-248994	(71)出題人	0 0 0 0 0 5 2 0 1
(72)発明者 川村 浩一 静岡県篠原郡吉田町川尻400 士写真フイルム株式会社内 (72)発明者 前本 一夫 静岡県榛原郡吉田町川尻400				富士写真フイルム株式会社
静岡県機原都吉田町川尻400 士写真フイルム株式会社内 (72)発明者 前本 一夫 静岡県榛原郡吉田町川尻400	(22)出版日	平成9年(1997)9月12日		神奈川県南足柄市中招210番地
士写真フイルム株式会社内 (12)発明者 前本 一夫 静岡県藤原郡吉田町川尻400			(72) 発明者	川村 治一
(72)発明者 前本 一夫				静岡県機原郡吉田町川尻4000番地 富
於岡県操原郡吉田町川民 4 0 0				士写真フイルム株式会社内
	•		(72)発明者	前本 一夫
土写真フイルム株式会社内				萨岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 宮
				土写真フイルム株式会社内
(74)代型人 弁理士 中岛 淳 (外4名)		·	(74)代理人	弁型士 中岛 淳 (外4名)
		1		

(54) 【発明の名称】 輻射線感応性平版印刷版

(57)【要約】

【課題】 水現像可能、或いは特別な処理を必要としない、特に赤外線レーザにて配録することによりディジタルデータから直接製版可能な、耐刷性に優れた輻射線感応性平版印刷版を提供すること。

【解決手段】 ①官能基 X と Y とを同一分子内に有する化合物と下記式(1)で表される化合物との反応生成物、又は②官能基 X を有する化合物及び下記式(1)で表される化合物の重合反応物、を含有する感光圏を有する個財線感応性平版印刷版。(・官能基 X : スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基 又はアルコキシアルキルエステル基から選ばれる基。・官能基 Y : - OH、-NH・、-COOH、-NH-CO-R・、-Si(OR・)・[式中R・、R・はアルキル基又はアリール基]から選ばれる基。・式(1): (R・)・-X-(OR・)・。[式中R・、R・はアルキル基又はアリール基]から選ばれる基。・式(1): (R・)・-X-(OR・)・・。[式中R・、R・はアルキル基又はアリール基、X は Si、Al、Ti又は Zr、n は 0~2の僚数 }

【特許請求の範囲】

【脳求項1】 スルホン酸エステル、ジスルホン基、ス ルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基か ら遊ばれる少なくとも1つの官能基、および、-OH、 - NH: . - COOH. - NH - CO - R: . - S I (OR、)」 [式中R: およびR: はアルキル基または アリール基を表し、これら官能基を有する化合物中にR 」およびR. の双方が存在する場合には、これらは同じ であっても異なっていてもよい。〕から選ばれる少なく とも1つの官能基、を同一分子内に有する化合物と、下 10 の印刷物を刷ることができない。 記一般式(1)で表される加水分解低合性化合物との反 応生成物を含有する感光層を有することを特徴とする幅 射線感応性平版印刷版。

・一般式(1)

 (R_1) , -X $-(OR_2)$

式中、RIおよびRIは同一であっても異なっていても よく、アルキル基またはアリール基を表し、XはSi、 Al、Tiまたは2rを表し、nは0~2の整数を表 す.

ルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基か ら選ばれる少なくとも1つの官能基を有する化合物と、 下記一般式(1)で表される加水分解重合性化合物の加 水分解重合反応物と、を含有する感光層を有することを 特徴とする輻射線感応性平版印刷版。

·一般式(1)

 (R_1) , $-X-(OR_1)$...

式中、R、およびR、は同一であっても異なっていても よく、アルキル基またはアリール基を設し、XはSi、 Al、TiまたはZrを表し、nは0~2の整数を表 す.

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はポジ型の平版印刷用 原版として用いることができる輻射線感応性平版印刷版 に関する。その中でも、ディジタル信号に基づいて可視 光もしくは赤外線などの各種のレーザを操作することに より直接製版可能であり、且つ水現像可能あるいは現像 することなしにそのまま印刷機に装着し、印刷するごと ができる輻射線感応性平版印刷版に関し、特に無処理刷 40 版製造に適した輻射線感応性の平版印刷版に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、PS版による印刷版の製造には、 露光工程の後に、支持体表面の上に設けられた感光層を 画像状に除去するための程式による現像工程や現像処理 された印刷版を水洗水で水洗したり、界面活性剤を含有 するリンス被、アラピアガム、澱粉誘導体を含む不感脂 化液で処理する後処理工程が含まれる。

【0003】一方近年の製版、印刷業界では現象施設が アルカリ性であるため環境周辺が生じてきている。また、50 らの化合物を用いると、露光後現像処理なしでも印刷可

製版作業の合理化が進められており、上配のような複雑 な温式現像処理を必必とせず、歐光後にそのまま印刷に 使用できる印刷版用原版が望まれている。

【0004】画像路光後に現像処理を必要としない印刷 版用原版については、例えば、US5、258、263 号に、露光領域で硬化または不溶化が促進される感光性 親水沼と感光性疎水層とを支持体上に積層した平版印刷 プレートが限示されている。しかし、このプレートは2 層構成のため上層と下層との接着力が問題となり、多く

【0005】また画像形成後、湿式現像処理を必要とし ない平版印刷原版として、シリコーン層と、その下層に シーザ感熱層を設けた版材がUS5、353、705 号、US5、379、698号に関示されている。これ らは湿式現像は必要としないが、レーザアブレージョン によるシリコーン園の除去を完結させるための、こすり や特殊なローラーによる処理が必要となり、処理が煩雑 になる欠点を持つ。

【0006】ポリオレフィン類をスルホン化したフィル 【節求項2】 スルホン酸エステル、ジスルホン基、ス 20 ムを版材として用い、熱書き込みによって、表面の根木 性を変化させることにより、現像処理を必要としない版 材を形成することが、特関平5-77574号、特関平 4-125189号、US5、187、047号および 特開昭62-195646号等に関示されている。この システムでは、熱費き込みにより、感材表面のスルホン 基を脱スルホンさせ両像形成しており、現像処理は不妥 になるが、書き込み時に有容なガスを発生させる欠点を 有する。

> 【0007】US5、102,771号、US5,22 30 5、316号には酸威受性基を側鎖にもつポリマーと光 酸発生剤を組み合わせた感材が提示されており、無現像 システムが提案されている。この版材は発生する酸が力 ルポン酸であるために、親水性の程度が低くなり汚れや すく、版材の耐久性や印刷画像の鮮明さに劣る欠点を持 つ。特別平4-121748号にはスルホン酸エステル 基を側鎖にもつポリマーと酸発生剤と染料とを組み合わ せた感材が提示されているが、このシステムもアルカリ の現像液を用いて現像しており、水現像もしくは無現像 システムに関しては全く提案されてはいなかった。

【0008】ポジ型無処理平版印刷用版材の製造に適し た幅射線感応性の画像形成材料としては、特関平7-1 86562号公報に記載されたものが公知であり、ま た、本発明者らによる特願平9-26878号や特顯平 9~26877号にも配敬されている。これら公報およ び明細鸖中には、特定のカルポン酸エステル、もしくは スルホン酸エステル構造からなる加熱もしくは酸の作用 により疎水性から親水性に変化し得る官能基と、トリメ トキシシリル基からなる加水分解重合性化合物と反応し 得る官能店と、を有する化合物が配載されている。これ

(2)

能であり、満足できる印刷物を得ることができるが、さ らに耐刷性を向上させることが望まれていた。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的 は、水現像可能な、あるいは画像書き込み後、温式現像 処理やこすり等の特別な処理を必要としない輻射線感応 性平版印刷版を提供することである。特に、赤外線を放 射する固体レーザまたは半導体レーザ等を用いて記録す ることにより、ディジタルデータから直接製版可能であ る輻射線感応性平版印刷版を提供することである。ま た、本発明の他の目的は、耐刷性に優れたポジ型の輻射 線感応性平版印刷版を提供することである。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発 明により達成される。即ち、第1の本発明は、スルホン 酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはア ルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも1 つの官能基、および、一〇H、一NH:、一C〇〇H、 -NH-CO-R,、-Si(OR,), [式中R, お 官能基を有する化合物中にR、およびR、の双方が存在 する場合には、これらは同じであっても異なっていても よい。〕から選ばれる少なくとも1つの官能基、を同一。 分子内に有する化合物と、下記一般式 (1) で表される 加水分解重合性化合物との反応生成物を含有する感光層 を有することを特徴とする輻射線感応性平版印刷版であ る.

· 一般式(1)

 (R_1) , $-X-(OR_1)$.

式中、R, およびR, は同一であっても異なっていても 30 よく、アルキル基またはアリール基を表し、XはSi、 AI、TlまたはZrを表し、nは0~2の整数を表 す.

【0011】第1の本発明の輻射線感応性平版印刷版に よれば、「上記一般式 (1) で表される加水分解型合性 化合物」は、加水分解直合して無機酸化物のマトリック スを絵布膜中に形成すると共に、「スルホン酸エステ ル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシ アルキルエステル基から遊ばれる少なくとも1つの官能 基、および、-〇H、-NH:、-C〇〇H、-NH- 40 CO-R,、-Si(OR,), [式中R, およびR, はアルキル基またはアリール基を表し、これら官佐基を 有する化合物中にR、およびR、の双方が存在する場合 には、これらは同じであっても異なっていてもよい。〕 から選ばれる少なくとも1つの官能基、を同一分子内に 有する化合物」(以下、「化合物A」という場合があ る。) の後者の官能基と反応し、有機無機複合体(反応 生成物)を形成し、架橋構造が密となり、全体として段 強度が向上する。第1の本発明の輻射線感応性平版印刷 版は、所定の川熱手段による熱、あるいは所定の検発生 50 ル場またはアリール基を表し、これら官能甚を有する化

手段による酸により、化合物Aが耐像様に製水性とな り、両像形成後現像処理することなく印刷可能であり、 満足できる印刷物を得ることができると共に、 耐焖性に も優れたものとなる。

[0012] また、第2の本発明は、スルホン酸エステ ル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシ アルキルエステル基から遊ばれる少なくとも1つの官能 基を有する化合物と、下配一般式(1)で要される加水 分解重合性化合物の加水分解重合反応物と、を含有する 10 感光層を有することを特徴とする輻射線感応性平版印刷 版である。

· 一般式(1)

 (R_1) - X - (OR_1) ...

式中、R、およびR、は同一であっても異なっていても よく、アルキル甚またはアリール基を表し、XはSi、 Al、TiまたはZrを表し、nは0~2の整数を表

【0013】第2の本発明の輻射線感応性平版印刷版に よれば、「上記一般式(1)で表される加水分解重合性 よびR. はアルキル基またはアリール基を表し、これら 20 化合物」は、加水分解取合して無機酸化物のマトリック ス(加水分解重合反応物)を強布膜中に形成し、「スル ホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基また はアルコキシアルキルエステル基から遊ばれる少なくと も1つの官能基を有する化合物」(以下、「化合物B」 という場合がある。)が前記マトリックス中に取り込ま れ、分徴した状態となり、全体として製強度が向上す る。第2の本発明の輻射級感応性平版印刷版は、所定の 加熱手段による熱、あるいは所定の酸発生手段による酸 により、「化合物B」が画像様に親水性となり、画像形 成後現像処理することなく印刷可能であり、満足できる 印刷物を得ることができると共に、耐刷性にも優れたも のとなる.

> 【0014】本発明(以下、単に「本発明」というとき は、第1の本発明および第2の本発明の双方を指す。) の輻射線感応性平版印刷版は、そのままで感熱記録が可 能なほか、光熱変換材料(赤外線吸収剤)と組み合わせ て赤外線レーザー感応性感熱ポジ型無処理平版印刷用原 版として用いることができる。また、紫外光域から可視 光域に感光する酸発生剤と組み合わせて紫外光域-可視 光域感応性感熱ポジ型無処型平版印刷用原版として用い ることができる。

[0015]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 [化合物A] 第1の本発明に用いられる化合物Aについ て説明する。化合物Aとは、スルホン酸エステル、ジス ルホン塩、スルホンイミド基またはアルコキシアルキル エステル基から遊ばれる少なくとも1つの官佐基、およ U, -OH, -NH, .-COOH, -NH-CO-R , 、 — S i (O R ·) ı [式中 R · および R · はアルキ

合物中にRI およびR. の双力が存在する場合には、これらは同じであっても異なっていてもよい。〕から選ばれる少なくとも1つの官能基、を同一分子内に有する化合物である。まず、化合物A中のスルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも1つの官能基(以下、「官能基X」という場合がある。)の具体例について詳細に説明する。

(化1) 一般式(2)

-L-SO2 -O-R'

一般式(3)

 $-L-SO_2-SO_2-R^2$

一般式(4).

R'

 $-L-SO_2-N-SO_3-R^2$

【0018】式中、Lは一般式(2)、(3)又は
(4)で示される官能基をポリマー骨格に連結するのに
必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R'は

を要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R'は

を要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R'は

を要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R'は

を要なるに、R'は

を要なるに、R'は

を要なるに、R'は

を要なるに、R'は

を要なるに

をなるに

トラセニル 甚、ピレニル 甚等の 炭素数 6 から 1 9 のものが用いられる。また、複楽型式アリール 甚としては、ピリジル 基、フリル 甚、その他ペンゼン 型が綿 取した キノリル 基、ベンソフリル 基、チオキサントン 基、カルバソール 基等の 炭素数 3~20、ヘテロ 原子数 1~5を含むものが用いられる。 R'~R'がアルキル 基若しくは 型アルキル 基を表わすとき、当該アルキル 基としてはメチル 基、エチル 基、イソプロピル 基、 tーブチル 基、シクロヘキシル 基等の 直鎖状、分岐状若しくは 型状の 炭素数 1 から 2 5 までのものが用いられる。

{0020} R'~R'が囮換アリール基、囮換ヘテロ アリール基、囼換アルキル基であるとき、囮換基として はメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~10までのア ルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロ ゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基 のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカル ポニル甚、エトキシカルポニル基、t-ブチルオキシカ ルポニル基、p-クロロフェニルオキシカルポニル基等 の炭素数2から15までのアルコキシカルポニル基若し 20 くはアリールオキシカルポニル基:水酸基;アセチルオ キシ基、ベンソイルオキシ基、p-ジフェニルアミノベ ンソイルオキシ基等のアシルオキシ基:L-プチルオキ シカルポニルオキシ基等のカルポネート基:t-ブチル オキシカルポニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ **抜勢のエーテル基:アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフ** ェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基等 の冒換、非置換のアミノ基:メチルチオ基、フェニルチ オ基等のチオエーテル基:ピニル基、スチリル基等のア ルケニル基;ニトロ基;シアノ基;ホルミル基、アセチ 30 ル基、ベンゾイル基等のアシル基;フェニル基、ナフチ ル基のようなアリール基:ピリジル基のようなヘテロア リール基等を挙げることができる。またR'~R゚ が位 換アリール基、置換ヘテロアリール基であるとき、置換 基として前述の他にもメチル甚、エチル基等のアルキル 基を用いることができる。

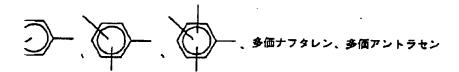
【0021】R が 駅 状イミド基を表すとき、 現 状イミドとしては、 琥珀酸イミド、 フタル酸イミド、 シクロヘキサンジカルポン酸イミド、 ノルポルネンジカルポン酸イミド等の 炭素原子 4~20までのものを用いることができる。

【0022】上記のうちR」として特に好ましいものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で超換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で配換されたアルキル基、2級若しくは3級の分岐状のアルキル基、環状アルキル基及び駅状イミドである。また、上記のうちR」~R」として特に好ましいものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で配換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で配換されたアルキル基、及び2級若しく

1る非金属原子からなる多価の連 5までの炭素原子、0個から10 5から50囲までの酸素原子、1 大素原子、及び0個から20囲ま 7つものである。より具体的な連 結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

[0024]

[化2]



スルホニルアミド基、アセトキ から6までのアシルオキシ基、メ カような炭素数1から6までのア ゃのようなハロゲン原子、メトキ キシカルポニル基、シクロヘキシ カような炭素数2から7までのア シアノ基、tーブチルカーポネ テル基等を用いることができる。 ンアルキルエステル基は、下記ー 40 ができる。 'およびR'の内の2つが結合して間を形成してもよい。特に、R'およびR'が結合して5または6員項を 形成することが好ましい。

【0029】第1の本発明においては、官能基Xとして以上の一般式(2)~(5)で表されるものが挙げられるが、特に好ましくは一般式(2)で表されるスルホン酸エステル基である。

(0030) 第1の本発明における化合物Aの合成に好適に使用される、一般式 (2) ~ (5) で表される官能 基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

[0031]

[化4]

は水楽原子を**変し、 R¹ は水**楽原 以下のアルキル据を変し、 R¹ は ルキル据を**没す。また、 R¹ 、 R** 50

(6) (2)

(3)
$$-\operatorname{SO}_{2}O - \operatorname{C-CH}_{3}$$
 (12) CH_{3}

[0032] 【化5】

$$CH_3 O - (CH_2)_3 SO_2 O - N$$

[0033]

【化6】

[0034] [1c7]

[0035] [化8] (29) c=0

【0036】官匠基Xは、化合物Aを加熱もしくは酸の作用により疎水性から親水性へ変える働きを有するものである。特に、官匠基Xは、化合物Aの空中水流接触角を15°以上低下させるものであることが好ましい。即ち、化合物Aとしては、空中における水流の接触角が、加熱もしくは酸の作用により15°以上低下して、当初は疎水性であったものが親水性になるようなものであることが好ましい。さらに、化合物Aとしては、この空中水流接触角が、40°以上低下する化合物であることが好ましい。また、化合物Aとしては、具体的には空中水

商接触角が、当初60°以上であったものが、加熱もし くは酸の作用により20。以下まで低下する化合物であ ることが好ましい。

13

[0037] 次に、化合物A中の-OH、-NH:、-COOH, -NH-CO-R, ,-Si (OR,)

, [式中R. およびR. はアルキル基またはアリール基 を表し、これら官能基を有する化合物中にRiおよびR 、の双方が存在する場合には、これらは同じであっても 異なっていてもよい。] から遊ばれる少なくとも1つの 体例について詳細に説明する。 官能基Yが-NH-CO -R」および/または-Si(OR・)」であるとき、 R、およびR、としては、好ましくは、炭素数1~10 のアルキル基または炭素数6~20のアリール基であ り、これらはクロル等のハロゲン、メトキシ基等のアル コキシ基、メトキシカルポニル基等のアルコキシカルポ ニル基等により置換されていてもよい。-NH-CO-R,の具体例としては、-NH-CO-CH:、-NH - CO-C, H, 等を挙げることができる。また、-S i (OR₄) i の具体例としては、-Si(OCH₁) ,、-Si(OC:H.): 等を挙げることができる。 【0038】第1の本発明に用いられる化合物Aとして は、好ましくは一般式(2)~(5)で表される官能基 を有するモノマーの内、少なくともいずれか一つと、前 述の官修基Yを有するモノマーとをラジカル重合するこ とにより得られる高分子化合物を使用する。このような 化合物Aとして、一般式(2)~(5)で表される官能 基を有するモノマーの内一種のみと、前述の官能基Bを 有するモノマーの内一種のみと、を用いた共真合体を使 用してもよいが、両モノマーとも、あるいはどちらかー 30 方のモノマーについて、2種以上を用いた共重合体やこ れらのモノマーと他のモノマーとの共重合体を使用して

【0039】他のモノマーとしては、グリシジルメタク リレート、N-メチロールメタクリルアミド、2-イソ シアネートエチルアクリレート等の架橋反応性を有する モノマーが好ましい。また、共取合体に用いられる他の モノマーとして、例えば、アクリル酸エステル類、メタ クリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルア ミド類、ピニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、 メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マ レイン酸イミド等の公知のモノマーも挙げられる。

もよい.

【0040】アクリル酸エステル類の具体例としては、 メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-又は i-) プロピルアクリレート、(n-、i-、scc-又は (-) ブチルアクリレート、アミルアクリレート、 2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレー ト、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、 5 — ヒドロキシベンチルアクリレート、シクロヘキシル 50 N — フェニルメタクリルアミド、N — トリルメタクリル

アクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールブ ロバンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノア クリレート、ペンジルアクリレート、メトキシベンジル アクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキ シペンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリ レート、ジヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフ リルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレー ト、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリ レート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイル 官能基(以下、「官能基Y」という場合がある。)の具 10 フェニルアクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカル ポニルオキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。 【0041】メタクリル酸エステル類の具体例として は、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 (n-又はi-) プロピルメタクリレート、(n-、i -、sec-又はt-) ブチルメタクリレート、アミル メタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート. ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレー ト、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロ キシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチル 20 メタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリ ルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタク リレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、 グリシジルメタクリレート、ペンジルメタクリレート、 メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタ クリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒド ロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネ チルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テト ラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリ レート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフ ェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタク リレート、2- (ヒドロキシフェニルカルポニルオキ

> 【0042】アクリルアミド類の具体例としては、アク リルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルア クリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチ ルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリ ルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-(ヒドロキ シフェニル) アクリルアミド、N-(スルファモイルフ 40 ェニル) アクリルアミド、N - (フェニルスルホニル) アクリルアミド、N- (トリルスルホニル) アクリルア ミド、N. Nージメチルアクリルアミド、Nーメチルー N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルー N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。

シ)エチルメタクリレート等が挙げられる。

【0043】メタクリルアミド類の具体例としては、メ タクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エ チルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミ ド、 N - ブチルメタクリルアミド、 N - ベンジルメタク リルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、

アミド、N- (ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、N- (スルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N- (フェニルスルホニル) メタクリルアミド、N- (トリルスルホニル) メタクリルアミド、N- ジェルメタクリルアミド、N- ジェニルメタクリルアミド、N- ジェニルメタクリルアミド、N- ビドロキシエチルーN- メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0044】ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルペンゾエート等が挙げられる。

【0045】スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、カロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、フロロスチレン、ジクロロスチレン、カルポキシスチレン等が挙げられる。

[0046] これらの他のモノマーのうち特に好適に使 20 用されるのは、炭素数20以下のアクリル酸エステル 類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタ クリルアミド類、ピニルエステル類、スチレン類、アク リル酸、メタクリル酸、及びアクリロニトリルである。 [0047] 共重合体の合成に使用される一般式(2) ~ (5) で表される官能基を有するモノマーと、官能基 Yを有するモノマーと、の混合割合としては、単重比で 10:90~99:1とすることが好ましく、30:7 0~97:3とすることがより好ましい。また、他のモ ノマーとの共重合体とする場合には、共重合体の合成に 30 使用される一般式 (2)~(5) で表される官能基を有 するモノマーおよび官能基Yを有するモノマーの合計に 対する他のモノマーの割合は、5~99重量%であるこ とが好ましく、さらに好ましくは10~95重量%であ る.

【0048】以下に、第1の本発明に用いられる化合物 Aの具体例を示す。なお、化学式中カッコの右下の数値 は共取合割合を示す。

[0049]

(化9)

[0051]

40

$$(1-10)$$

$$(0)$$

$$(0)$$

$$(0)$$

$$(0)$$

$$(0)$$

$$(0)$$

$$(0)$$

【0052】 [加水分解重合性化合物] 本発明において 用いられる加水分解重合性化合物は、下配一般式 (1) で表される化合物である。

·一般式(1)

 $(R_1)_1 - X - (OR_1)_{11}$

式中、R、およびR、は同一であっても異なっていてもよく、アルキル基またはアリール基を表し、XはSi、Al、TiまたはZrを表し、nは0~2の整数を表す。R、またはR・がアルキル基を表す場合に、炭素致としては好ましくは1~4である。また、アルキル基またはアリール基は置換基を有していてもよい。なお、この化合物は低分子化合物であり分子匠1000以下であることが好ましい。

【0054】加水分解頂合性化合物中にケイ楽を含むものとしては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリメトキシシラ

ン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシ シラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエト キシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエ トキシシラン、ァークロロプロピルトリエトキシシラ ン、ァーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、ァー メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ァーアミノブ ロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラ ン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポ キシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル 10 ジェトキシシラン等を挙げることができる。これらの内 特に好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テ トラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチ ルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エ チルトリエトキシシラン、 ジメチルジエトキシシラン、 フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ ラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエト キシシラン等を挙げることができる。

【0055】加水分解重合性化合物は、1種のみを使用 しても、2種以上を併用してもよい。また部分的に加水 20 分解後、脱水縮合していてもよい。なお、生成物の物性 を関盤するために、必要に応じてトリアルキルモノアル コキシシランを添加することができる。加水分解重合性 化合物は、本発明の画像形成材料中で無機相を構成する 化合物であるが、平版印刷用原版の基板に盗布する前の 画像形成材料の路波の状態における保存安定性を高める ために、該加水分解重合性化合物が部分加水分解重合し た無機重合体の活性金属水酸基、例えば、シラノール基 (Si-OH) を保護することが有効である。シラノー ル基の保護は、t-ブタノール、i-プロピルアルコー 30 ル等の高級アルコールでシラノール基をエステル化(S i~OR)することにより遠成することができる。具体 的には無機相に前配高級アルコールを添加することによ り実施することができる。このとき無機相の性質によ り、例えば、無機相を加熱して脱離した水を留去する等 の手段により無機相を脱水することにより保存安定性を さらに向上させることができる。波加水分解重合の触媒 となり得る酸または塩基、例えば塩酸、アンモニア等が 無機相中に存在する場合には、これらの遺皮を下げると も一般的に有効である。これらは無機相を酸または塩基 により中和することにより容易に実施することができ

【0056】第1の本発明において、上記加水分解取合性化合物は輻射線感応性平版印刷版の感光層全局形分に対し、3~95重量%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10~80重量%の範囲である。一方、第2の本発明において、上記加水分解取合性化合物は輻射線感応性平版印刷版の感光層全固形分に対し、5~95重量%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは20~80重量%の範囲である。

50 [0057] [化合物 B] 第2の本発明に用いられる化

合物Bについて説明する。化合物Bとは、「スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも1つの官能基」、即ち、前配第1の本発明に用いられる化合物Aにおける官能基X(第2の本発明においても同様に単に「官能基X」という。)、を有する化合物Aにおいて説明したものと同様のものである。また、官能基Xは、化合物Bを加熱もしくは酸の作用により疎水性から観水性へ変える働きを有するものであることも化合物A 10の場合と同様であり、空中水滴接触角に関する考え方も同様である。

【0058】このような化合物Bとしては、好ましくは、前配一般式(2)~(5)で表される官能基を有するモノマーの内、少なくともいずれか一つをラジカル重合することにより得られる高分子化合物を使用する。かかる高分子化合物として、一般式(2)~(5)で表される官能基を有するモノマーの内一種のみを用いた単独重合体を使用してもよいが、2種以上を用いた共重合体をであるにもよいが、2種以上をの共重合体を使用してもよいが、2種以上をの共重合体を使用してもよい。他のモノマーとの共重合体を発明に用いられる化合物Aにおいて説明したものと発明に用いられる化合物Aにおいて説明したものとである。共重合体の合成に使用される一般式(2)~(5)で表される官能基を有するモノマーの割合は、モノマー全体に対して5~99重量%であることが好ましくは10~95重量%である。

【0059】以下に、第2の本発明に用いられる化合物 Bの具体例を示す。

[0060]

【化12】

【0061】【酸発生手段】本発明の輻射線感応性平版印刷版において、画像様に酸を発生させて前配化合物Aもしくは化合物Bを反応させるには、酸発生手段として酸発生剤を添加することが望ましい。但し、前配化合物Aもしくは化合物Bはそれ自身熱により酸を発生し、酸発生剤としての機能を発揮することもあり、かかる場合には特に他の酸発生剤を併用しなくても画像を形成することができるため、酸発生剤は必須ではない。本発明においては、酸発生剤として、光または熱の作用により酸を発生させる公知の化合物を選択して用いることができる。

【0062】たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. E ng., 18, 387 (1974). T. S. Bal etal, Polymer, 21, 423 (198 0) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4.06 9,055号、同4,069,056号、特関平3-1 40, 140号等に記載のアンモニウム塩、D.C. Necker 40 ciai, Macromolecules, 17, 2468 (1984). C. S. Wen et al. T eh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 、米国特許第4.069.055号、同4.069. 056号等に記載のホスホニウム塩、J. Y. Crivello ela 1, Macromolecules, 10(6), 1307(1977) . Chem. & Eng. New s, Nov. 28, p31(1988) 、 欧州特許第104.143号、 米国特許第339、049号、同第410、201号、 特閒平2-150, 848号、特閒平2-296, 51 4号等に記載のヨードニウム塩、J.Y.Crivello etal,Po lymer J. 17, 73 (1985) . J. V. Crivello etal. J. Org. Che 50 m., 43, 3055 (1978). W. R. Watt ctal. J. Polymer Sci., Pol

vmcr Chcm. Ed., 22, 1789 (1984) . J. V. Crivello ctal. Po lymer Bull., 14, 279 (1985). J. V. Crivello ctal. Macrom olecules, 14(5), 1141(1981) . J. V. Crivello etal, J. Po lymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979) 、欧州特 **炸药370,693号、米国特阶3,902,114** 号、欧州特許第233、567号、同297、443 号、同297、442号、米国特許第4、933、37 7号、同410、201号、同339、049号、同 4.760.013号、同4.734、444号、同 2、833、827号、獨国特許第2、904、626 号、同3、604、580号、同3、604、581号 等に配載のスルホニウム塩、J. V. Crivello ctal. Macrom olecules, 10(6).1307(1977) , J. V. Crivello etal. J. Po lymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17.1047(1979)等に配破 のセレノニウム塩、C.S.Wen etal, Teh, Proc. Conf. Rad. C uring ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に配敏のアルソニ ウム塩等のオニウム塩、

2 i

【0063】米国特許第3.905,815号、特公昭 46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭 55-32070号、特開昭60-239736号、特 間昭61-169835号、特開昭61-169837 母、特別昭62-58241号、特別昭62-2124 0 1 号、特開昭 6 3 - 7 0 2 4 3 号、特開昭 6 3 - 2 9 8339号等に配載の有機ハロゲン化合物、K.Meier el al. J. Rad. Curing. 13(4), 26(1986). T. P. Gill etal, Inor g. Chem., 19, 3007 (1980) . D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12),377(1896)、特開平2-161445号等に記載 の有機金属/有機ハロゲン化物、 S. Hayase etal. J. Poly mer Sci., 25, 753 (1987). E. Reichmanis etal. J. Pholyme r Sci. Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985), Q.Q. Zhu etal. J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987). B. Amit etal, Tetra hedron Lett., (24) 2205 (1973). D. H. R. Barton etal, J. C hem Soc., 3571 (1965). P.M. Collins et al. J. Chem. Soc.. Perkin1, 1695 (1975), M. Rudinstein etal. Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J. W. Walker etal, J. Am. Chem. S oc., 110, 7170 (1988). S.C. Busman etal. J. Imaging Tech nol., 11(4), 191(1985), H.M. Houliban etal, Macormolec ulcs. 21, 2001 (1988), P.M. Collins etal, J. Chem. Soc. . C hem. Commun., 532 (1972). S. Hayase etal. Macromolecule s. 18, 1799 (1985). E. Reichmanis etal, J. Electrochem. S. 40 oc., Solid StateSci. Technol., 130(6). F. M. Houlihan e tal.Macromolcules, 21, 2001 (1988). 欧州特許第029 0,750号、同046、083号、同156、535 号、同271、851号、同0、388、343号、米 国特許第3、901、710号、同4、181、531 号、特偶昭60-198538号、特明昭53-133 022号等に記載のo-二トロペンジル型保護基を有す る光酸発生剤、M. TUNOOKA cial, Polymer Preprints Jap an. 35(8). G. Berner etal. J. Rad. Curing. 13(4). W. J. Mi js ctal, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo. H. 50

Adachi etal, Polymer Preprints, Japan. 37(3). 飲州特許 55.0199.672号、同84515号、同199.6 72号、同044、115号、同0101、122号、 米国特許第4, 618, 564号、同4, 371, 60 5号、同4、431、774号、特開昭64-1814 3号、特開平2-245756号、特顯平3-1401 09号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される 光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物、特開昭5 0-36209号(米国特許第3969118号) 紀載 のo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハライ ド、特開昭 5 5 - 6 2 4 4 4 号 (英国特許第20388 0 1号) 記載あるいは特公平1-11935号記載のo ーナフトキノンジアジド化合物を挙げることができる。 【0064】その他の酸発生剤としては、シクロヘキシ ルシトレート、p-アセトアミノペンゼンスルホン酸シ クロヘキシルエステル、pープロモベンゼンスルホン酸 シクロヘキシルエステル等のスルホン酸アルキルエステ ル、本発明者らが先に出顧した特顧平9-26878号 に記載の下記構造式で表されるアルキルスルホン酸エス テル等を用いることができる。

[0065]

【0066】上配光、熱または放射線の照射により分解 して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられる ものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が配換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG2) で表されるSートリアジン誘導体。

[0067]

化14]

【0068】式中、R'は閻換もしくは未配換のアリール基、アルケニル基、R'は閻換もしくは未配換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、一 CY: を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

[0069]

[0070]

【化16】

[0071] (2) 下記の一般式 (PAG3) で表され るヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表され るスルホニウム塩、もしくはジアソニウム塩。

[0072]

【化17】

【0073】ここで式Ar'、Ar'は各々独立に囚換 もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基と しては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル 基、アリール基、アルコキシ基、二トロ基、カルポキシ ル基、アルコキシカルポニル基、ヒドロキシ基、メルカ プト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0074】R'、R'、R'は各々独立に、関換もし

は炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキ ル揺およびそれらの置換誘導体である。好ましい最換基 としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコ キシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルポ キシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、ア ルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カル ポキシル基、アルコキシカルポニル基である。

24

【0075】Z は対アニオンを示し、例えば BF. AsFi', PFi', SbFi', SiFi',

10 ClO. 、CF, SO. 等のパーフルオロアルカン スルホン酸アニオン、ペンタフルオロペンゼンスルホン 酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の 結合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンス ルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げるこ とができるがこれらに限定されるものではない。

(0076) またR'、R'、R'のうちの2つおよび Ar'、Ar'はそれぞれの単結合または置換基を介し て結合してもよい。

【0077】具体例としては以下に示す化合物が挙げら 20 れるが、これらに限定されるものではない。

[0078]

(化18]

[0079]

【化19】

$$(PAG4-1)$$

$$(PAG4-1)$$

$$(PAG4-2)$$

$$(PAG4-2)$$

$$(PAG4-3)$$

$$AsF_{6}$$

【0080】 - 般式 (PAG3) 、 (PAG4) で示さ れる上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ. W. Knap czyk cial, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969) . A. L. Maycok etal. J. Org. Chem., 35, 2532, (1970). B. Goethas ctal. Bull. Soc. Chem. Belg., 73. 546. (1964) . H. M. Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51.3 587 (1929) . J. V. Crivello etal. J. Polym. Chem. E d., 18, 2677(1980)、米国特許第2, 807, 648号 くは未設換のアルキル場、アリール場を示す。好ましく 50 および同4、247、473号、特別昭53-101.

331号等に記載の方法により合成することができる。 (0081】(3)下配一般式(PAG5)で扱される ジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で扱される イミノスルホネート誘導体。

[0082]

[化20]

$$Ar^{2}-SO_{2}-SO_{2}-Ar^{4}$$
 $R^{6}-SO_{2}-O-N$ O (PAG5) (PAG6)

【0083】式中Ar゚、Ar゚は各々独立に配換もしくは未配換のアリール基を示す。R゚は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは配換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0084]

【化21】

$$CI$$
 SO_2
 SO_2
 CI
 $(PAGS-1)$
 CI
 SO_2
 SO_3
 CH_3
 $(PAGS-2)$

[0085]

[化22]

【0086】これらの酸発生剤の含有量は、輻射線感応性平版印刷版の感光層全固形分に対して通常0.1~3 40 0 重量%、より好ましくは1~15 重量%である。1%より少ないと感度が低くなり、15%より多いと画像強度が落ちる可能性がある。

【0087】 [赤外線吸収剂] 本発明の輻射線感応性平版印刷版を赤外線照射により画像を形成する平版印刷用原版として用いる場合には、輻射線感応性平版印刷版の感光層中に赤外線吸収剂を添加する。本発明において好ましく使用される赤外線吸収剤は、被長760nmから1200である。より好ましくは、被長760nmから1200

nmに吸収極大を有する染料または顔料である。染料と しては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有 機合成化学協会編集、昭和45年刊)に配載されている 公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属 **鉗 塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染** 料、フタロシアニン染料、カルポニウム染料、キノンイ ミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート 錯体などの染料が挙げられる。好ましい染料としては例 えば特別昭58-125246号、特別昭59-843 10 56号、特開昭59-202829号、特開昭60-7 8787号等に記載されているシアニン染料、特別昭5 8-173696号、特開昭58-181690号、特 開昭58-194595号等に記載されているメチン染 料、特開昭58-112793号、特開昭58-224 793号、特開昭59-48187号、特開昭59-7 3 9 9 6 号、特閒昭 6 0 - 5 2 9 4 0 号、特閒昭 6 0 -63744号等に配載されているナフトキノン契料、特 期間58-112792号祭に記録されているスクワリ リウム色素、英国特許第434、875号配破のシアニ 20 ン染料等を挙げることができる。

【0088】また、米国特許第5、156、938号記 敬の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特 **許第3.881.924号配載の貸換されたアリールベ** ンゾ (チオ) ピリリウム塩、特限配57-142645 号(米国特許第4、327、169号)配破のトリメチ ンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同 58-220143号、同59-41363号、同59 -84248号、同59-84249号、同59-14 6063号、同59-146061号に記載されている 30 ピリリウム系化合物、特別昭59-216146号記載 のシアニン色楽、米国特許第4、283、475号に記 載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13 514号、同5-19702号公報に関示されているピ リリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料とし て好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993 号明細裏中に式(I)、(II)として記載されている近 赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のう ち特に好ましいものとしては、シアニン色楽、スクワリ リウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が 挙げられる。

【0089】本発明において使用される顔料としては、 市阪の顔料およびカラーインデックス(C. I.) 便 覧、「及新顔料成別」(日本顔料技術協会編、1977 年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986 作刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年 刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類と しては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、観色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、金色粉料、紫色顔料、木色質料、緑色質料、金色粉質料、その他、ボリマー結合色光が挙げられ 50 る。具体的には、不解性アソ顔料、アゾレーキ顔料、緑 合アソ
 おお、アントラキノン系
 お、アントラキノン系
 が料、ペリレン
 およびペリノン系
 が料、チオインジゴ系
 が料、キナクリドン系
 が料、ジオ
 キサジン系
 が料、イソインドリノン系
 が料、キノフタロン系
 が料、染付けレーキ
 は料、アジン
 が料、二トロ
 が料、
 な光顔
 科、無機
 が料、カーポンブラック等が使用できる。これらの
 が出ります。

【0090】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上配の表面処理方法は、「金風石鹸の性質と応用」(幸都別)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1986年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0091】 顔料の粒径は0.01μm~10μmの範囲にあることが好ましく、0.05μm~1μmの範囲 20にあることがおらに好ましく、特に0.1μm~1μm の範囲にあることが好ましい。 顔料の粒径が0.01μm未換のときは分散物の感光性組成物の粒布被中での安定性の点で好ましくなく、また、10μmを越えると空布後の画像記録層の均一性の点で好ましくない。 顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。 分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ポールミル、インベラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本 30ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、

性平版印刷版の感光層の組成物全圏形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、類料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、類料の場合特に好ましくは1.0~10重量%の割合で添加することができる。 顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非面像部に汚れが発生しやすい。

【0093】 【その他の成分】本発明では、以上の成分が必要に応じて用いられるが、さらに必要に応じてこれら以外に確々の化合物を添加しても良い。例えば、酸発生剤が可視域にまで感度を持たない場合、可視光域の光に対して酸発生剤を活性にするために確々の酸発生剤の増感色素が用いられる。このような増感色素の例としてはUS5238782配載のピラン系色素、US4997745号配載のシアニン色素、およびスクアリュウム系色素、US5262276配載のメロシアニン系色

素、特公平8-20732号記載のピリリュウム色素、 その他、ミヒラーズケトン、チオキサントン、ケトクマ リン色素、9-フェニルアクリジンなどを有効なものと して川いることができる。またそのほかにもUS498 7230記載のピスペンジリデンケトン色素、9,10 ージフェニルアントラセンのような多環芳香族化合物な どを用いることができる。そのほかの成分としては例え ば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を両做の着色剤と して使用することができる。具体的にはオイルイエロー # 1 0 1 、 オイルイエロー# 1 0 3 、 オイルピンク# 3 12, ルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラッ クBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化 学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタ ルパイオレット(CI42555)、メチルパイオレッ ト (CI42535)、エチルパイオレット、ローダミ ンB (CI145170B), マラカイトグリーン (C I42000)、メチレンブルー(CI52015)な ど、あるいは特関昭62-293247号公報、特顧平 7-335145号に配載されている染料を挙げること ができる。尚、添加量は、輻射線感応性平版印刷版の感 光層全周形分に対し、0.01~10重量%の割合であ

【0094】また、本発明の輻射線感応性平版印刷版の 感光層中には、印刷条件に対する安定性を広げるため、 特 開 昭 6 2 - 2 5 1 7 4 0 号 公 報 や 特 関 平 3 - 2 0 8 5 14号公報に配載されているような非イオン界面活性 剤、特別昭59-121044号公報、特別平4-13 149号公報に記載されているような両性界面活性剤を 添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例と しては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノ パルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸 モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエ ーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例として は、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルボ リアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキルーN-カ ルポキシエチルーN-ヒドロキシエチルイミダゾリニウ ムペタインやNーテトラデシルーN、N-ペタイン型 (例えば、商品名アモーゲンK、第一工業 (株) 製) 等 40 が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両件界面 活性剤の画像形成材料全固形物中に占める割合は、 0. 05~1500%が好ましく、より好ましくは0.1~ 5 重量%である。

【0095】 更に本発明の輻射線感応性平版印刷版の感光層中には必要に応じ、強数の染体性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオのナル、リン酸トリインのテトラヒドロフルフリル、アクリル

酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が 用いられる。

【0096】本発明の輻射線感応性平版印刷版の感光層 は、通常上記各成分を遊媒に溶かして、適当な支持体上 に独布することにより製造することができる。ここで使 用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロへ キサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノー ル、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエー テル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシ エチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテ ート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、 N. N-ジメチルアセトアミド、N. N-ジメチルホル ムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリド ン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ァーブチロラ クトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに 限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは 混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む 全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%であ る。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固 形分) は、一般的に 0.5~5.0g/m'が好まし い。塗布する方法としては、種々の方法を用いることが できるが、例えば、パーコーター銘布、回転塗布、スプ レー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ 強布、ブレード 執布、ロール 独布 等を挙げることができ

【0097】本発明の輻射線感応性平版印刷版の感光層 中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特 開昭62-170950号公報に記載されているような フッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい 添加量は、輻射線感応性平版印刷版の感光層全固形分に 対し、0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~ 0. 5 重量%である。

【0098】本発明の両線形成材料を絵布すべき平版印 刷用原版に使用される支持体(基板)は、寸度的に安定 な板状物であり、これ迄印刷版の支持体として使用され たものが含まれ、好適に使用することができる。かかる 支持体としては、低、プラスチックス(例えばポリエチ レン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど) がラミネー トされた紙、アルミニウム(アルミニウム合金も合 む)、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、二酢酸セル 40 ロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、 酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロー ス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ スチレン、ポリプロピレン、ポリカーポネート、ポリピ ニルアセタールなどのようなプラスチックスのフィル ム、上記のような企風がラミネートもしくは蒸着された 紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特 にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純ア ルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アル

い糸、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、 鉛、ピスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合 金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄およ びチタン、あるいはその他無視し得る程度の爪の不鈍物 をも含むものである。

【0099】支持体は、必要に応じて表面処理、例え ば、支持体の表面に、親水化処理が施される。また金 属、特にアルミニウムの設面を有する支持体の場合に は、砂目立て処理、珪酸ソーダ、非化ジルコニウム酸カ 10 リウム、燐酸塩等の水溶液への浸渍処理、あるいは陽極 酸化処理などの表面処理がなされていることが好まし い。また、米国特許第2、714、066号明細書に配 載されているように、砂目立てしたのち珪酸ナトリウム 水溶液に浸液処理したアルミニウム板、米国特許第3. 181.461号明細書に記載されているようにアルミ ニウム板を腸極酸化処理を行った後にアルカリ金属珪酸 塩の水溶液に浸液処理したものも好適に使用される。上 記陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硼 酸等の無機酸、若しくは蓚酸、スルファミン酸等の有機 酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二 種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極 として母流を流すことにより実施される。

【0100】また、米国特許第3,658,662号明 細掛に配載されているようなシリケート母籍も有効であ る。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とす る為以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害 な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に 施されるものである。アルミニウム板を砂目立てするに 先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及 び済浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の 前処理を施しても良い。前者のためには、トリクレン等 の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のため には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・ エッチング剤を用いる方法が広く行われている。

【0101】砂目立て方法としては、機械的、化学的お よび電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機 械的方法としては、ポール研磨法、プラスト研磨法、経 石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで 擦りつけるプラシ研磨法などがあり、化学的方法として は、特閒昭54-31187号公報に記載されているよ うな鉱酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸消する方法 が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸また はこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する 方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特限 昭55-137993号公報に記載されているような機 域的和面化と准気化学的和面化を組合せた和面化方法 は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好まし い。上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板 の表面の中心線平均和さ (Ra) が0.3~1.0μm ミニウム合金としては穏々のものが使用でき、例えばけ(50)となるような範囲で施されることが好ましい。このよう

にして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水 洗および化学的にエッチングされる。

31

【0102】エッチング処理被は、通常アルミニウムを **治解する斑其あるいは酸の水溶液より選ばれる。この以** 合、エッチングされた表面に、エッチング被成分から誘 **導されるアルミニウムと異なる被談が形成されないもの** でなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれ ば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリ ウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン 酸三カリウム、リン酸ニカリウム等;酸性物質としては 硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、ア ルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、ク ロム、コパルト、ニッケル、鋼等の塩はエッチング表面 に不必要な被膜が形成されてしまうため好ましくない。 これ等のエッチング剤は、使用温度、温度の設定におい て、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸 波時間 1 分あたり 0.3~40g/m'になる様に行わ れるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回る ものであっても差支えない。

【0103】エッチングは上記エッチング液にアルミニ 20 ウム板を浸渍したり、該アルミニウム板にエッチング被 を塗布すること等により行われ、エッチング量が0.5 ~10g/m゚の範囲となるように処理されることが好 ましい。上配エッチング剤としては、そのエッチング速 **皮が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが** 望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デ スマット処理される。デスマット処理に使用される酸 は、硝酸、硫酸、りん酸、クロム酸、ふっ酸、ほうフッ 化水素酸等が用いられる。エッチング処理されたアルミ ニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極 30 酸化は、この分野で従来より行われている方法で行うこ とができる。具体的には、硫酸、りん酸、クロム酸、篠 酸、スルファミン酸、ペンゼンスルホン酸等あるいはそ れらの二種類以上を組み合せた水溶液又は非水溶液中で アルミニウムに直流または交流の電液を流すと、アルミ ニウム支持体表面に関極酸化被膜を形成させることがで きる.

【0104】陽極酸化の処理条件は使用される電解液に よって種々変化するので一概には言えないが、一般的に は電解波の過度が1~80重量%、液温5~70℃、欲 40 微密度 0. 5~60アンペア/dm'、 電圧 1~100 V. 電解時間30秒~50分の範囲が適当である。これらの 陽極酸化処型の内でも、とくに英国特許第1、412. 768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で 陽極酸化する方法および米国特許第3、511、661 号明柳郡に記載されている燐酸を電解浴として陽極酸化 する方法が好ましい。上紀のように粗面化され、さらに 陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて製水化 処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第 2、714、066号及び同第3、181、461号に 50 版印刷用展版の調子再現性改良のために黄色染料を添加

開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えば ・時酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号 公報に聞示されている弗化ジルコニウム酸カリウムおよ ,び米国特許第4、153、461号明細書に開示されて いるようなポリピニルホスホン酸で処理する方法があ

【0105】有機下塗屑;本発明の輻射線感応性平版印 刷版は、感光層を強設する前に有機下独層を設けること が非両偏部の感光層残りを減らす上で好ましい。かかる 有機下途層に用いられる有機化合物としては例えば、カ ルポキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガ ム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有す るホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホ ン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリ セロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレン ジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有しても よいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸 およびグリセロリン酸などの有機リン酸、@換基を有し てもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン 酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸 などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなど のアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩な どのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから遊 ばれ、これらを単独で用いるほか、二種以上混合して用 いてもよい。

【0106】その他ポリ(p-ビニル安息香酸)などの 構造単位を有する高分子化合物を用いることができる。 【0107】この有機下塗層は次のような方法で設ける ことが出来る。即ち、水またはメタノール、エタノー ル、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれら の混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアル ミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水または メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有 機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を 溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸流して上配有機 化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾 燥して有機下塗屑を設ける方法である。前者の方法で は、上記の有機化合物の0、005~10重量%の濃度 の解波を種々の方法で塗布できる。例えば、パーコータ 一盆布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などい ずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、誇 被の過度は 0. 01~20 重量%、好ましくは 0. 05 ~5重畳%であり、浸液温度は20~90℃、好ましく は25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、 好ましくは2秒~1分である。

【0108】これに用いる解被は、アンモニア、トリエ チルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩 脸、リン酸などの酸性物質により p H を製節し、 p H 1 ~12の範囲で使用することもできる。また、感光性平 3.3

することもできる。有機下途層の乾燥後の被機量は、2 ~ 2 0 0 mg/m が適当であり、好ましくは5~100 mg/m'である。上記の被型位が2mg/m'より少ない と十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m′ より大きくても同様である。

【0109】パックコート:支持体の裏面には、必要に 応じてパックコートが設けられる。かかるパックコート としては特別平5-45885号公報記載の有機商分子 化合物および特開平6~35174号公報記載の有機ま たは無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得ら 10 れる金属酸化物からなる被型閥が好ましく用いられる。 これらの被収層のうち、Si(OCH,), 、Si(OC, H ı)。、Si(OC」Hı)。、Si(OC。Hı)。などの珪素 のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得ら れる金属酸化物の被型層が親水性に優れており特に好ま LUG

【0110】以上のようにして、本発明の輻射線感応性 平版印刷版を作製することができる。この輻射線感応性 平版印刷版は、例えば、熱記録ヘッド等により直接画像 様に感熱記録を施されたり、あるいは、波長760mm 20 洗乾燥した。 ~1200nmの赤外線を放射する固体レーザーまたは 半導体レーザーにより面像露光される。本発明において は、感熱配録後またはレーザー照射後に水現像し、さら に必要であればガム引きを行ったのち、印刷機に版を装 **着し印刷を行う、あるいは、感熱配録後またはレーザー** 照射後ただちに印刷機に版を装着し印刷を行っても良い ・ が、ともに感熱記録後またはレーザー照射後に加熱処理 を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、80℃~1 50℃の範囲内で10秒~5分間行うことが好ましい。 この加熱処理により、感熱配録時またはレーザー照射

> ・前記 (1-1) または (1-2) の化合物 · 赤外線吸収剤 I R 1 2 5 (和光純蒸製) ・メチルエチルケトン

・ァーブチロラクトン

さらに、比較例として、テトラエトキシシランと塩酸を 添加しなかったこと以外は災施例 1 および 2 用の望布液 A-1およびA-2と同様にして比較例1および2用の **塗布被B-1およびB-2を得た。**

【0114】 [平版印刷用駅版の作製] 次に得られた画 2を上記支持体上に釜布し、80℃で3分間乾燥して平 版印刷用原版 [A-1]、[A-2]、[B-1] およ び [B-2] を得た。乾燥後の強膜の被假虱肚は各々 1. 0g/m² であった。なお、各平版印刷用原版の路 光前後の空中水滴接触角の値を下記没1に示す。この空 中水滴接触角は、協和界面化学(株)製CONTACT

ANGLE METER CA-2を用いて測定し た.

時、記録に必要な熱またはレーザーエネルギーを減少さ せることができる。

【0111】この様な処理によって得られた平版印刷版 は水現役されるかあるいはそのままオフセット印刷機等 にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

[0112]

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明す るが、本発明はこれらに限定されるものではない。 実施例1および2、比較例1および2

[支持体の作製]厚さ0.30mmのアルミニウム板 (材質1050) をトリクロロエチレン洗浄して脱脂し た後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストンー 水懸渦波を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄し た。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸渍してエッチングを行い水洗後、更に2 % HN O,に20秒間浸波して水洗した。この時の砂目立て表 面のエッチング量は約3g/m゚であった。次にこの板 を7%日、80、を電解液として電流密度15A/dm 'で2.4gノm'の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水

【0113】 [画像形成材料の塗布液の調製] テトラエ トキシシラン4gとメチルエチルケトン10gを反応容 器に入れた後、1、4gの0、05N塩酸を添加し30 分間激しく投搾し、部分加水分解重合させて均一溶液の 無機成分を得た。この溶液に下記成分を加え溶解し、実 施例1および2用の塗布液A-1およびA-2を得た。 このとき、塗布液A-1では前記(1-1)の化合物 を、盆布液A-2では前記(1-2)の化合物をそれぞ れ用いて襲製した。

0.15g

【0115】 [印刷試験] 得られた平版印刷用原版 [A -1]、[A-2]、[B-1]および[B-2]を、 波長1064mmの赤外線を発するYAGレーザーで像 様露光した。露光後の平版印刷用原版 [A-1]、 [A - 2] 、 [B-1] および [B-2] をそのままハイデ 像形成材料の釜布液A~1、A~2、B~1およびB~ 40 ルSOR-Mで印刷した。この際、印刷物の非函像部に 汚れが発生しているかどうかを観察した。いずれも初期 においては非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られ た。また、多数枚の印刷を行い、非面像部に汚れが発生 することなく印刷することができた印刷物の枚数を確認 し、これを耐靭枚数とした。得られた結果を下配扱1に 示す.

> [0116] 【没1】

実施例・比	平版印刷用	化合物Bの種類	加水分解重合性	印刷初期における	新剛枚数	空中水滴接触角		
校例番号	原版の種類	1-11/1/2-1224	化合物の融資	非面像部汚れ	新學校數	未關光部	露光部	
実施例1	[A-1]	(1-1)	テトラエトキシシラン	問題なし	35000枚	80°	5 °	
実施例2	[A-2]	(1-2)	テトラエトキシタラン	問題なし	45000枚	90°	10"	
比較例!	[B-1]	(1-1)	_	問題なし	12000枚	8 5°	3*	
比較例2	[B-2]	(1-2)	-	問題なし	8000枚	9 2°	10*	

[0117]

表】

実施例3~8、比較例3および4

・前配(1-3)~(1-8)の各化合物 ・テトラエトキシシラン ・メチルエチルケトン

上配組成からなる溶液中に、水/85%リン酸(1/1 **取量比混合被) 0.3 gを添加し、室温で1時間反応さ**

せた。次にこの辞被に

·赤外線吸収剤IR125 (和光純蒸製)

0.15g ・メチルエチルケトン ・ァーブチロラクトン

を添加し、攪拌混合して、均一な実施例3~8用の塗布 被A-3~A-8を得た。このとき、 箆布被A-3では 前記(1-3)の化合物を、同様に塗布液A-4~A-8 では前記(1-4)~(1-8)の化合物をそれぞれ 用いて調製した。さらに、比較例として、テトラエトキ シシランを添加しなかったこと以外は実施例3および4 用の塗布液A-3およびA-4と同様にして比較例3お よび4月の塗布被B-3およびB-4を得た。

【0118】得られた各盤布被を、実施例1で得られた。 支持体と同じ支持体に、実施例1と同様の方法でそれぞ れ塗布して、平版印刷用原版 [A-3] ~ [A-8]、

[B-3] および [B-4] を得た。乾燥後の盐膜の被 程重量は各々1.4g/m'であった。なお、各平版印 刷用原版の函光前後の空中水滴接触角の値を下記表2に 示す。この空中水滴接触角の測定装置は、実施例1と同 様である。得られた平版印刷用原版 [A-3]~[A-8]、[B-3] および[B-4] について、実施例1 と同様の方法で印刷試験を行った。得られた結果を下記 30 表2に示す。

[0119]

【表2】

表2

実施例・比	平版印刷用	化合物Aの種類	加水分解重合性	印刷初期における	Elbillet	空中水商接触角		
校网番号	原版の種類	に合物なの種類	化合物の種類	非面像部汚れ	耐刷枚数	未開光部	露光部	
実施例3	[A-3]	(1-3)	テトラエトキシシラン	問題なし	56000枚	110°	15°	
実施例4	[A-4]	(1-4)	テトラエトキジジラン	問題なし	67000枚	9 9°	10°	
実施例5	[A-5]	(1-5)	テトラエトキシタラン	問題なし	81000枚	8 3°	7°	
実施例 6	[A-6]	(1-6)	テトラエ キシシラン	問題なし	55000枚	85°	8 °	
実施例7	[A-7]	(1-7)	† 12 1/57	問題なし	50000枚	90°	12.	
実施例 8	[A-8]	(1-8)	テトラエトキシ シラ ン	問題なし	81000枚	110°	10.	
比較例3	[8-3]	(1-3)	-	問題なし	21000枚	101	11.	
比較例4	[B-4]	(1-4)	_	問題なし	15000枚	95*	9.	

[0120]

20

宴施例9~10

37

・前記(1-9)または(1-10)の化合物 ・テトラメトキシシラン ・メチルエチルケトン

上記組成からなる溶液中に、水/85%リン酸(1/1

せた。次にこの溶液に

取量比複合液) 0.3gを添加し、室準で1時間反応さ

・ァーブチロラクトン

・酸発生剤:4- [4 - ((N, N-ジ(クロロエチル)) - 2 - クロローフェニル] - 2 、 6 - ピスートリクロ ロメチル-S-トリアジン(PAG2-5) 0.15g 9 ・メチルエチルケトン g

を添加し、攪拌混合して、均一な実施例9および10用 の銘布被A-9~A-10を得た。このとき、盆布被A - 9 では前記(1 - 9) の化合物を、同様に強布液 A -10では前配(1-10)の化合物をそれぞれ用いて調 製した。なお、上記酸発生剤PAG2-5は以下の方法 により合成した。

【0121】 [酸発生剤PAG2-5の合成法] N, N -bis (2-chloroethy1) - 3-chl oro-4-cyanoaniline55.52g (0. 2 m o 1) 、 トリクロロアセトニトリル 1 7 3. 28g(1.2mol), 7=y-121.63g (0.2mol) およびジプロモメタン100mlを三 ロフラスコに入れ、攪搾しながら三臭化アルミニウム1 3.34g(0.05mol)を添加した。次に内温を 43~46℃に保ち、塩酸ガスを注入した。同温度に保 ちながら塩酸ガスの注入を4時間続けた後、トリクロロ アセトニトリル173.28g(1.2mol) および 三 臭化アルミニウム 1 3. 3 4 g (0.05 mol) を

ガスの注入をやめ、内温43~46℃で9時間攪拌後、 攪拌をやめ24時間放置した。放置後、減圧にて熔媒を 留去し、反応物を酢酸エチル2リットルを用いて抽出し た。抽出液を1リットルの水で3回水洗いをした後、放 圧にて遺ៅした。次に該遺輸液にエタノール1000m 1、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液500mlを加え、 4時間攪搾した。生じた結晶を越取し、水250ml、 エタノール500mlを用いてかけ洗いを行った後、乾 40 燥した(収量71g、収率63%)。

【0122】得られた塗布被A-9およびA-10を、 実施例1で得られた支持体と同じ支持体に、実施例1と 同様の方法でそれぞれ独布して、平版印刷用以版【A-9] および [A-10] を得た。乾燥後の塗膜の被假頂 型は各々1.0g/m'であった。なお、各平版印刷用 膜版の観光前後の空中水滴接触角の値を下配表3に示 す。この空中水流接触角の測定装置は、実施例1と同様 である。得られた平版印刷用原版 [A-9] および [A - 10]を、メタルハライドランプを光弧とするPS版 孫加し、塩酸ガスの柱人を8時間続けた。その後、塩酸 50 の線光機を用いて像様に紫外線線光した。線光後の平版

39

ŧ.

印刷川原版 [A-9] および [A-10] を100℃3 分川加熱処理した後、実施例1と同様の方法で多数枚の

[0123]

印刷および評価を行った。役られた結果を下記後3に示

【表3】

表3

実施例・比	平版印刷用	化合物Aの種類	加水分解重合性	印刷初期における	Zipru.e.	空中水茴橙触角	
校科番号	原版の種類	ICE WINGS THE	化合物の種類	非画像部汚れ	耐解枚数	未露光部	驾光郎
実遊例 9	[A-9]	(1-9)	テトラナトキシシラン	問題なし	57000枚	7 9°	17°
実施例 1 0	[A-10]	(1-10)	チトラノトキシンラン	問題なし	61000枚	80°	19.

[0124]

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、水現像可能な、あるいは画像書き込み後、湿式現像処理やこすり等の特別な処理を必要としない、輻射線感応性平版印刷版を提供することができる。特に、本発明によれば、赤

外線を放射する固体レーザまたは半導体レーザ等を用いて記録することにより、ディジタルデータから直接製版可能である幅射線感応性平版印刷版を提供することができる。また、本発明によれば、耐刷性に優れたポジ型の幅射線感応性平版印刷版を提供することができる。